

PAT-NO: JP02003092432A

DOCUMENT-IDENTIFIER: **JP 2003092432 A**

TITLE: THERMOELECTRIC MATERIAL AND ITS  
MANUFACTURING METHOD

PUBN-DATE: March 28, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YAMASHITA, HIROYUKI	N/A
HORIO, YUUMA	N/A
HAYASHI, TAKAHIRO	N/A

INT-CL (IPC): H01L035/16, B22F007/06 , C22C028/00 ,  
C22F001/16 , H01L035/32  
                    , H01L035/34 , C22F001/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoelectric material capable of easily obtaining a functionally gradient material of excellent characteristics and to provide a method for manufacturing the same.

SOLUTION: The method for manufacturing the thermoelectric material comprises the steps of liquid quenching a molten metal of a composition containing at least one type of element selected from the group consisting of Bi and Sb, and at least one type of element selected from the group consisting of Te and Se, thereby obtaining a unidirectionally solidified material. The method further comprises the steps of then comminuting the solidified material, laminating the comminuted materials, for example, in three layers to meet

the characteristics  
of the functionally gradient material, pressurizing the  
laminate of the  
solidified material from a direction parallel to the  
direction of laminating,  
and thereby obtaining a solidified molding 1. The molding  
1 thus obtained  
contains three layers of thermoelectric material layers 2a  
to 2c of the  
different compositions from each other and can be used as  
the functionally  
gradient material.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

DERWENT-ACC-NO: 2003-358666

DERWENT-WEEK: 200334

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermoelectric material for  
functionally gradient material, is obtained by laminating  
coagulated material obtained by rapid cooling of molten  
raw material, by uniaxial pressurization

PRIORITY-DATA: 2001JP-0283828 (September 18, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
<b><u>JP 2003092432 A</u></b>		March 28, 2003	N/A
007	H01L 035/16		

INT-CL (IPC): B22F007/06, C22C028/00 , C22F001/00 ,  
C22F001/16 ,  
H01L035/16 , H01L035/32 , H01L035/34

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003092432A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The thermoelectric material containing a number of layers of mutually different thermoelectric property loaded in piles, is composed of bismuth and/or antimony and tellurium and/or selenium. The material is obtained by laminating coagulated material by uniaxial pressurization. The coagulated material is obtained by rapidly cooling a molten raw material.

DETAILED DESCRIPTION - Iodine, chlorine, mercury, bromine, silver and/or copper is added to the molten metal.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for manufacture of the thermoelectric material.

USE - For Peltier module and functionally gradient material.

ADVANTAGE - The thermoelectric material is integrally molded by the rapid solidification of the molten metal. The thermoelectric property of each layer is excellent. An excellent functionally gradient material is obtained by supplying electricity in the lamination direction. The cross-section of each layer after joining of the solidification casting is uniform. The cut-off of the solidified molding is made unnecessary. The thermoelectric material is obtained easily and with a high yield.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-92432

(P2003-92432A)

(43) 公開日 平成15年3月28日 (2003.3.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 L 35/16		H 0 1 L 35/16	4 K 0 1 8
B 2 2 F 7/06		B 2 2 F 7/06	D
C 2 2 C 28/00		C 2 2 C 28/00	Z
C 2 2 F 1/16		C 2 2 F 1/16	Z
H 0 1 L 35/32		H 0 1 L 35/32	A
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-283828(P2001-283828)

(22) 出願日 平成13年9月18日 (2001.9.18)

(71) 出願人 00004075

ヤマハ株式会社

静岡県浜松市中沢町10番1号

(72) 発明者 山下 博之

静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式会社内

(72) 発明者 堀尾 裕磨

静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式会社内

(74) 代理人 100090158

弁理士 藤巻 正憲

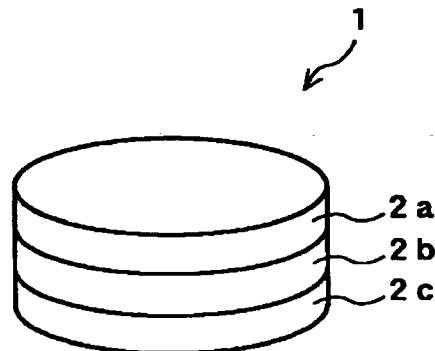
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 容易に優れた特性の傾斜機能材料を得ることができる熱電材料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成の熔融金属を液体急冷させることにより、一方向凝固材を得る。次いで、この一方向凝固材を粉砕し、粉砕したものを傾斜機能材料の特性に合わせて、例えば3層積層し、その積層の方向と平行な方向から一方向凝固材の積層体を加圧することにより、固化成形体1を得る。このようにして得られた固化成形体1は、組成が互いに異なる3層の熱電材料層2a乃至2cから構成され、傾斜機能材料として使用することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成を有し、互いに熱電特性が異なる複数の層を積み重ねて構成された熱電材料であって、前記各層用の原料の熔融金属を液体急冷させて得た凝固材を積層し、積層された凝固材に対してその積層方向に一軸加圧することによって得られたものであることを特徴とする熱電材料。

【請求項2】 Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成を有し、互いに熱電特性が異なる複数の層を積み重ねて構成された熱電材料であって、前記各層用の原料の熔融金属を液体急冷させて得た凝固材を前記各層用ごとに積層し、積層された凝固材に対して一軸加圧することによって得られた前記各層用の固化成形体を夫々の一軸加圧の方向に積み重ねて接合することにより得られたものであることを特徴とする熱電材料。

【請求項3】 前記熔融金属には、I、Cl、Hg、Br、Ag及びCuからなる群から選択された少なくとも1種の元素が添加されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱電材料。

【請求項4】 Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成を有する複数の層を積み重ねて構成された熱電材料を製造する方法であって、前記各層用の互いに組成が異なる原料の熔融金属を液体急冷させて凝固材を得る工程と、前記凝固材を積層する工程と、前記積層された凝固材に対してその積層方向に一軸加圧する工程と、を有することを特徴とする熱電材料の製造方法。

【請求項5】 Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成を有する複数の層を積み重ねて構成された熱電材料を製造する方法であって、前記各層用の互いに組成が異なる原料の熔融金属を液体急冷させて凝固材を得る工程と、前記凝固材を前記各層用ごとに積層する工程と、積層された凝固材に対して一軸加圧することによって前記各層用の固化成形体を得る工程と、前記固化成形体を夫々の一軸加圧の方向に積み重ねて接合する工程と、を有することを特徴とする熱電材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はペルチェモジュール等に使用される熱電材料及びその製造方法に関し、特に、傾斜機能材料に好適な熱電材料及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】粉末を原料とする熱電材料の性能は異方性を有しており、通常、固化成形時の加圧方向に対して垂直な一方向において最も優れた熱電性能が得られる。

【0003】熱電材料の特性は、そのゼーベック係数を $\alpha$  ( $\mu \cdot V/K$ )、比抵抗を $\rho$  ( $\Omega \cdot m$ )、熱伝導率を $\kappa$  ( $W/m \cdot K$ )としたとき、下記数式1に示す性能指数 $Z$ によって評価することができる。

## 【0004】

$$【数1】 Z = \alpha^2 / (\rho \times \kappa)$$

上記数式1に示すように、性能指数 $Z$ を大きくするためには、比抵抗 $\rho$ 及び熱伝導率 $\kappa$ を小さくすることが効果的である。一般的に、結晶粒の粒径が小さくなるほど熱伝導率 $\kappa$ が小さくなることは公知である。また、熱流及び電流が通過する方向において、通過する結晶数を減少させると比抵抗は小さくなる。即ち、結晶が成長する方向に電流又は熱流方向を規定すると、その熱電材料の性能指数 $Z$ は大きくなる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、粉末から高性能の傾斜機能材料を得るためには、その傾斜機能材料を構成する各熱電材料が夫々の最も優れた熱電性能が得られる方向に並べられている必要がある。つまり、図5に示すように、相互に組成が異なる6種の熱電材料から傾斜機能材料を得ようとする場合には、各熱電材料から切り出された切断片31a乃至31fをその固化成形時の加圧方向に対して垂直な方向に並べて接合する必要がある。このため、このような傾斜機能材料を一体成形により得ることは不可能である。

【0006】また、切断片の接合に際しても種々の問題点がある。例えば、図5に示すような円柱形状の傾斜機能材料を得ようとする場合、断面積が切断片毎に相違しているため、これらの切り出し及び接合の作業が煩雑である。また、図6に示すように、切断片32a乃至32fから角柱形状の傾斜機能材料を得ようとする場合、その各角部33における特性が他の領域と比較して劣ってしまう。

【0007】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、容易に優れた特性の傾斜機能材料を得ることができる熱電材料及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る熱電材料は、Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成を有し、互いに熱電特性が異なる複数の層を積み重ねて構成された熱電材料であって、前記各層用の原料の熔融金属を液体急冷させて得た凝固材を積層し、積層された凝固材に対してその積層方向に一軸加圧することによって得られたものであることを特徴とする。

【0009】本発明に係る他の熱電材料は、Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成を有し、互いに熱電特性が異なる複数の層を積み重ねて構成された熱電材料であって、前記各層用の原料の溶融金属を液体急冷させて得た凝固材を前記各層用ごとに積層し、積層された凝固材に対して一軸加圧することによって得られた前記各層用の固化成形体を夫々の一軸加圧の方向に積み重ねて接合することにより得られたものであることを特徴とする。

【0010】本発明に係る熱電材料の製造方法は、Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成を有する複数の層を積み重ねて構成された熱電材料を製造する方法であって、前記各層用の互いに組成が異なる原料の溶融金属を液体急冷させて凝固材を得る工程と、前記凝固材を積層する工程と、前記積層された凝固材に対してその積層方向に一軸加圧する工程と、を有することを特徴とする。

【0011】本発明に係る他の熱電材料の製造方法は、Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成を有する複数の層を積み重ねて構成された熱電材料を製造する方法であって、前記各層用の互いに組成が異なる原料の溶融金属を液体急冷させて凝固材を得る工程と、前記凝固材を前記各層用ごとに積層する工程と、積層された凝固材に対して一軸加圧することによって前記各層用の固化成形体を得る工程と、前記固化成形体を夫々の一軸加圧の方向に積み重ねて接合する工程と、を有することを特徴とする。

【0012】本発明においては、各層を溶融金属の急冷凝固による凝固材を一軸加圧することにより構成しているので、一体成形の場合であっても、各層を構成する固化成形体の接合の場合であっても、各層の熱電性能は一軸加圧の方向において最も優れたものとなる。そして、本発明においては、このような方向に各層を積層しているので、その方向に通電すれば、極めて優れた熱電性能の傾斜機能材料が得られる。

【0013】なお、前記溶融金属には、I、Cl、Hg、Br、Ag及びCuからなる群から選択された少なくとも1種の元素が添加されていてもよい。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例に係る熱電材料及びその製造方法について、添付の図面を参照して具体的に説明する。図1は本発明の第1の実施例に係る熱電材料の製造方法を示す模式図である。

【0015】本実施例においては、まず、Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とからなる組成の溶融金属を液体急冷させることに

より、一方向凝固材を得る。このような一方向凝固材は、その原料組成を変更しながら、傾斜機能材料に必要な種類だけ作製する。このようにして得られた一方向凝固材は、薄片又は粉末となっている。

【0016】次いで、図1に示すように、この一方向凝固材を粉砕し、粉砕したものを傾斜機能材料の特性に合わせて、例えば3層積層し、その積層の方向と平行な方向から一方向凝固材の積層体を加圧することにより、固化成形体1を得る。このようにして得られた固化成形体1は、組成が互いに異なる3層の熱電材料層2a乃至2cから構成され、傾斜機能材料として使用することができる。

【0017】また、液体急冷により得られた凝固材を固化成形した場合、その結果得られた固化成形体の熱電性能は、固化成形時の加圧方向で最も優れたものとなる。従って、上述のようにして製造された傾斜機能材料においては、各熱電材料層2a乃至2cがいずれも液体急冷により得られた一方向凝固材から構成されているため、熱電材料層2a乃至2cの最も優れた熱電性能が得られる方向もその加圧方向、即ち積層方向となる。このため、この傾斜機能材料に対してその積層方向の両端から通電すれば高い熱電性能が得られる。

【0018】なお、必ずしも一方向凝固材を粉砕する必要はなく、一方向凝固材をそのまま積層して固化成形してもよい。

【0019】次に、本発明の第2の実施例について説明する。図2(a)乃至(c)は本発明の第2の実施例に係る熱電材料の製造方法を工程順に示す模式図である。

【0020】本実施例においては、第1の実施例と同様に、組成を変更しながら、傾斜機能材料に必要な種類だけ、例えば3種の一方向凝固材を液体急冷により作製する。

【0021】次いで、この一方向凝固材を粉砕したものを粉砕し、粉砕したものを同じ組成のもの同士で積層し、その積層体を加圧することにより、図2(a)に示すように、3種の固化成形体11乃至13を得る。このようにして得られた固化成形体11乃至13の各熱電性能は、その加圧方向において最も優れている。

【0022】続いて、各固化成形体11乃至13をその加圧方向に垂直な面に沿って分割し、図2(b)に示すように、固化成形体11から複数の切断片11a乃至11cを得、固化成形体12から複数の切断片12a乃至12cを得、固化成形体13から複数の切断片13a乃至13cを得る。

【0023】その後、図2(c)に示すように、切断片11a、12a及び13aをホットプレス、SPS又ははんだ付けにより互いに接合することにより、接合体14を得る。切断片11b、12b及び13b並びに切断片11c、12c及び13cについても、同様に接合し、夫々から接合体15、16を得る。このようにして

10

20

30

40

50

得られた接合体14乃至16は、組成が互いに異なる3層の切断片から構成され、傾斜機能材料として使用することができる。

【0024】なお、接合体毎に各切断片の厚さを変えて、互いに異なる特性の接合体、即ち傾斜機能材料を作製してもよい。

【0025】図3は組成と熱電性能との関係を示すグラフ図であり、(a)は組成と絶対性能指数との関係を示し、(b)は組成と性能指数との関係を示す。なお、図3(a)及び(b)において同一種の曲線(実線、破線、二点鎖線)は、同一の組成の熱電性能を示す。図3に示すように、傾斜機能材料の組成が異なれば、各特性のピークも相違する。従って、熱電モジュール内の温度分布に応じて適当な組成を適用することによって、モジュールの全体的な性能を向上させることができる。

【0026】

【実施例】以下、本発明の実施例について、その特許請求の範囲から外れる比較例と比較して具体的に説明す \*

熱電素子		組成
冷却側	p型領域23a	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{0.9}+2\text{質量}\%\text{Te}$
	n型領域24a	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1}+0.06\text{質量}\%\text{SbI}_3$
放熱側	p型領域23b	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{0.9}+2\text{質量}\%\text{Te}$
	n型領域24b	$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1}+0.06\text{質量}\%\text{SbI}_3$

【0029】また、各熱電素子の作製は、次のようにして行った。まず、表1に示すような所定の組成に調整した原料を液体急冷により箔片化した。次に、箔片から固化成形及び組成の傾斜の付与により第1の実施例のような固化成形体又は第2の実施例のような接合体を作製した。そして、これらを所定形状に切り出すことにより、各熱電素子を作製した。固化成形は、ホットプレス又は※

する。

【0027】図4は熱電モジュールの構造を示す断面図である。図4に示すように、冷却側の絶縁基板1と放熱側の絶縁基板2との間にp型熱電素子23及びn型熱電素子24を介在させて熱電モジュールを作製した。p型熱電素子23とn型熱電素子24との対は26対とした。p型熱電素子23は、絶縁基板1及び2の厚さ方向に沿って組成が相違する2つのp型領域23a及び23bから構成され、同様に、n型熱電素子24は、絶縁基板1及び2の厚さ方向に沿って組成が相違する2つのn型領域24a及び24bから構成されている。なお、絶縁基板1及び2上では、p型熱電素子23とn型熱電素子24とが、例えばCuからなる金属板25を介して接続されている。各熱電素子の組成は、下記表1に示しておりである。

【0028】

【表1】

※静電プラズマ焼結により行い、組成の傾斜の付与は、第1の実施例のような一体成形又は第2の実施例のような切り出し及び接合の組み合わせにより行った。ホットプレス及び放電プラズマ焼結の条件を下記表2に示す。

【0030】

【表2】

	導電型	温度 (℃)	時間 (時間)	荷重 (kN/cm <sup>2</sup> )
ホットプレス	p	480	1	2.94
	n	510	1	2.94
放電プラズマ 焼結	p	400	1	2.94
	n	450	1	2.94

【0031】また、下記表3に各実施例及び比較例の製造条件を示す。

40★【0032】  
★ 【表3】



	No.	固化成形	傾斜の付与	接合
実施例	1	ホットプレス	一体成形	(不要)
	2	ホットプレス	切り出し及び接合	放電プラズマ接合
	3	ホットプレス	切り出し及び接合	はんだ付け
	4	放電プラズマ焼結	一体成形	(不要)
	5	放電プラズマ焼結	切り出し及び接合	放電プラズマ接合
	6	放電プラズマ焼結	切り出し及び接合	はんだ付け
比較例	7	ホットプレス	なし	(不要)
	8	ホットプレス	一体成形	(不要)

【0033】放電プラズマによる接合は、温度を380℃として10分間、2.94kN/cm<sup>2</sup> (0.3t重/cm<sup>2</sup>)の荷重を印加しながら行った。また、はんだ付けによる接合は、熱電素子を構成する領域となる2枚の同じ導電型のウェハ間にAu-20質量%Sn製のはんだシートを挟み込み、還元雰囲気中で300℃まで加熱することにより行った。

【0034】なお、比較例7は、夫々表1に示す冷却側の組成を有する熱電材料のみからなる単一組成の熱電素子を使用してモジュールを作製したものであり、比較例8は、液体急冷による一方向凝固材ではなく、従来使用されている粉末からモジュールを作製したものである。

【0035】これらのモジュールについて最大温度差 $\Delta T_{max}$ を測定した。この結果を下記表4に示す。

【0036】

【表4】

	No.	$\Delta T_{max}$ (℃)
実施例	1	108
	2	105
	3	101
	4	106
	5	103
	6	100
比較例	7	98
	8	85

【0037】表4に示すように、実施例No. 1乃至6においては、100℃以上の最大温度差 $\Delta T_{max}$ が得られたが、比較例No. 7及び8では、最大温度差 $\Delta T_{max}$ が100℃に満たなかった。

【0038】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、各層を熔融金属の急冷凝固による凝固材を一軸加圧することにより構成しているので、一体成形が可能である。\*

\*また、一体成形の場合であっても、各層を構成する固化成形体の接合の場合であっても、各層の熱電性能は一軸加圧の方向において最も優れたものとなり、このような方向に各層を積層しているので、その方向に通電することにより、極めて優れた熱電性能の傾斜機能材料を得ることができる。また、固化成形体の接合に当たっても各層の断面積が均一であるので、その作業は高い歩留まりで容易に行うことができる。特に、一体成形を行う場合には、固化成形体の切り出しが不要であるため、より歩留まりが高くなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例に係る熱電材料の製造方法を示す模式図である。

【図2】(a)乃至(c)は本発明の第2の実施例に係る熱電材料の製造方法を工程順に示す模式図である。

【図3】組成と熱電性能との関係を示すグラフ図である。

30 【図4】熱電モジュールの構造を示す断面図である。

【図5】従来の円柱形状の傾斜機能材料を示す斜視図である。

【図6】従来の角柱形状の傾斜機能材料を示す斜視図である。

【符号の説明】

1; 固化成形体

2a、2b、2c; 切断片

11、12、13; 固化成形体

11a~11c、12a~12c、13a~13c; 切断片

14、15、16; 接合体

21、22; 絶縁基板

23; p型熱電素子

24; n型熱電素子

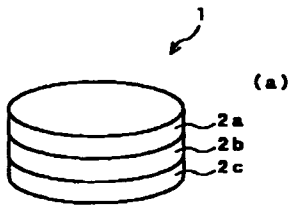
23a、23b; p型領域

24a、24b; n型領域

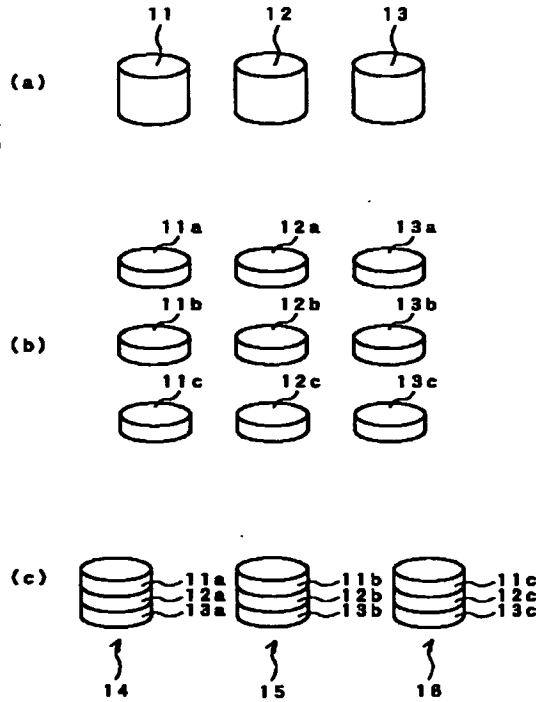
25; 金属板

40

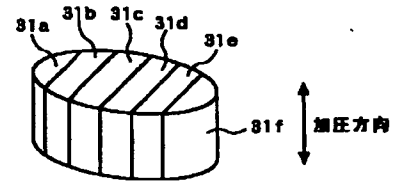
【図1】



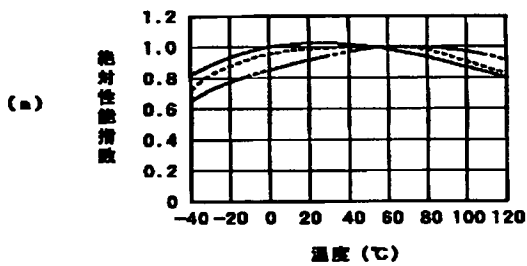
【図2】



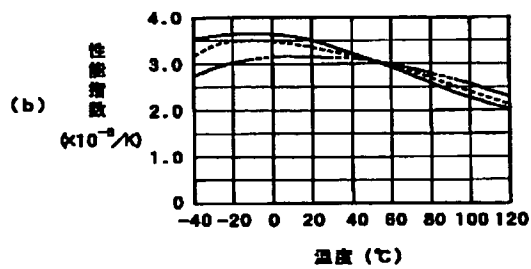
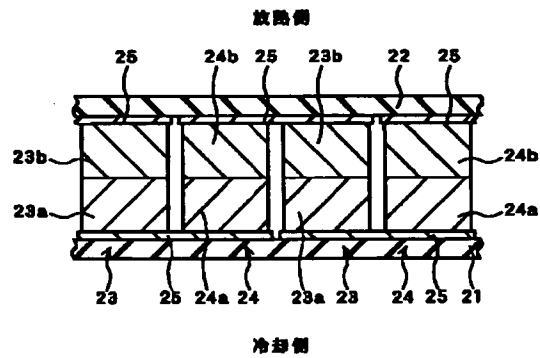
【図5】



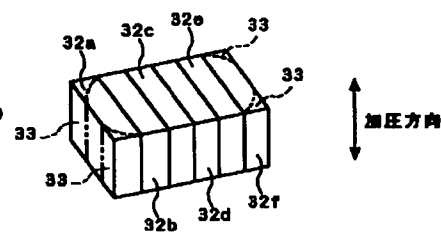
【図3】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム(参考)
H 0 1 L 35/34		H 0 1 L 35/34	
// C 2 2 F 1/00	6 2 7	C 2 2 F 1/00	6 2 7
	6 2 8		6 2 8
	6 6 0		6 6 0 Z
	6 6 1		6 6 1 Z
	6 8 1		6 8 1
	6 8 7		6 8 7

(72)発明者 林 高廣  
静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式  
会社内

Fターム(参考) 4K018 AA40 BA20 BB10 EA02 EA22  
JA02 KA32